

107-01

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent number:

JP2003119365

Publication date:

2003-04-23

Inventor:

MAEKAWA TOMOFUMI

Applicant:

ASAHI CHEMICAL CORP

Classification:

- international:

C08J5/00; C08K3/00; C08L67/02; C08L69/00;

C08J5/00; C08K3/00; C08L67/00; C08L69/00; (IPC1-7):

C08L67/02; C08J5/00; C08K3/00; C08L69/00

- european:

Application number: JP20020231699 20020808

Priority number(s): JP20020231699 20020808; JP20010241763 20010809

Report a data error here

Abstract of JP2003119365

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic resin composition excellent in mechanical properties, moldability, heat resistance, durability and excellent in appearance, impact resistance, rigidity when heated, low water absorption, chemical resistance, hydrolysis resistance and the like and capable of being suitably used as the molding material for automotive parts materials, electric and electronic materials, industrial materials, engineering materials, household appliances and the like. SOLUTION: This thermoplastic resin composition is obtained by blending 0.001-2 pts.wt. of (C) a transesterification catalyst and 0-250 pts.wt. of (D) an inorganic filler with 100 pts.wt. of a thermoplastic resin composition consisting of 99-1 pts.wt. (A) polytrimethylene terephthalate and 1-99 pts.wt. (B) polycarbonate.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-119365 (P2003-119365A)

(43)公開日 平成15年4月23日(2003.4.23)

i)
;

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 12 頁)

(21)出願番号	特願2002-231699(P2002-231699)	(71)出願人	000000033
(22)出願日	平成14年8月8日(2002.8.8)		旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
		(72)発明者	前川 知文
(31)優先権主張番号	特願2001-241763 (P2001-241763)		神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
(32)優先日	平成13年8月9日(2001.8.9)		旭化成株式会社内
(33) 優先権主張団	日本 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 優れた機械物性、成形性、耐熱性、耐久性を有すると共に、外観、耐衝撃性、熱時剛性、低吸水性、耐薬品性、耐加水分解性などに優れ、例えば、自動車部品材料、電気電子材料、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することのできる熱可塑性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) ポリトリメチレンテレフタレート 99~1重量部と(B) ポリカーボネート1~99重量 部からなる熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、

- (C) エステル交換触媒を0.001~2重量部、
- (D)無機充填材を0~250重量部配合する熱可塑性 樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリトリメチレンテレフタレート99~1重量部、および(B) ポリカーボネート1~99重量部からなる樹脂組成物100重量部に対して、

(C)エステル交換触媒を0.001~2重量部、および(D)無機充填材を0~300重量部配合することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) ポリトリメチレンテレフタレートの数平均分子量が5,000~100,000、分子量分布(Mw/Mn)が1.2~4.5で、かつ分子量100,000以上の分子を1~20%含有することを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 熱可塑性樹脂組成物中の(A)ポリトリメチレンテレフタレートの極限粘度[n]が、0.60以上であることを特徴とする請求項1~2のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 (C)エステル交換触媒が、カルボン酸金属塩および/またはチタンテトラブトキシドであることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を射出成形することにより得られる成形体。

【請求項6】 中空射出成形法により成形されることを 特徴とする、請求項5に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な熱可塑性樹脂組成物およびそれからなる成形品に関する。本発明により提供される熱可塑性樹脂組成物は、極めて優れた機械物性、成形性、耐熱性、耐久性を有するとともに、外観、耐衝撃性、熱時剛性、低吸水性、耐薬品性、耐加水分解性などに優れ、例えば、自動車部品材料、電気電子材料、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することができる。

[0002]

【従来の技術】一般にポリブチレンテレフタレートとポリカーボネートからなる樹脂組成物は産業界で広く使われている。これらの組成物はたとえば、自動車部品、特に自動車外装部品として使用されているし、電気・電子部品、建築部品および工業部品としても広く使用されている。しかしながら、従来のポリブチレンテレフタレートとポリカーボネートからなる樹脂組成物は高温雰囲気下における物性が低く、例えば自動車のエンジンルートとポリカーボネートからなる樹脂組成物は高温雰囲気下では使用できないという問題があった。また、機械的強度や荷重たわみ温度を一つできない。ガラス繊維に代表される無機充填剤をポリブチレンテレフタレートとポリカーボネートからなる樹脂組成物に配合させることも広く行われているが、ガラス繊維が成形片の表面に浮き出て表面光沢性に劣ると

いう問題があるし、高温雰囲気下での物性も依然として満足できるレベルではない。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、極めて優れた機械物性、成形性、耐熱性、耐久性を有するとともに、外観、耐衝撃性、熱時剛性、低吸水性、耐薬品性、耐加水分解性などに優れ、例えば、自動車部品材料、電気電子材料、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することができる熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、(A)ポリトリメチレンテレフタレート99~1重量%と(B)ポリカーボネート1~99重量%からなる熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、(C)エステル交換触媒を0.001~2重量部、(D)無機充填材を0~300重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物から得られる成形体が機械物性、耐衝撃性、低吸水性および耐熱性に加え、外観、熱時剛性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明は、

- 1. (A) ポリトリメチレンテレフタレート99~1重量部、および(B) ポリカーボネート1~99重量部からなる樹脂組成物100重量部に対して、(C) エステル交換触媒を0.001~2重量部、および(D) 無機充填材を0~300重量部配合することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物、
- 2. (A) ポリトリメチレンテレフタレートの数平均分子量が5,000~100,000、分子量分布(Mw/Mn)が1.2~4.5で、かつ分子量100,000以上の分子を1~20%含有することを特徴とする上記1に記載の熱可塑性樹脂組成物、
- 3. 熱可塑性樹脂組成物中の (A) ポリトリメチレンテレフタレートの極限粘度 [n] が、 $0.60以上であることを特徴とする上記 <math>1\sim2$ のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物、
- 4. (C) エステル交換触媒が、カルボン酸金属塩および/またはチタンテトラブトキシドであることを特徴とする上記1~3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物
- 5. 上記1~4のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を射出成形することにより得られる成形体、
- 6.中空射出成形法により成形されることを特徴とする、上記6に記載の成形体、である。
- 【0006】以下に、本発明を説明する。本発明における(A)ポリトリメチレンテレフタレート(以下、PTTと略称することがある。)とは、酸成分としてテレフタル酸を用い、グリコール成分としてトリメチレングリコールを用いたポリエステルポリマーを示している。本

発明においてトリメチレングリコールとしては、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,1-プロパンジオール、3,2-プロパンジオール、あるいはこれらの混合物の中から選ばれるが、安定性の観点から1,3-プロパンジオールが特に好ましい。

【0007】このほかに、本発明の目的を損なわない範 囲で、酸成分として、テレフタル酸以外の芳香族ジカル ボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、2,6ーナフ タレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェ ニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカル ボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルケ トンジカルボン酸、ジフェニルスルフォンジカルボン酸 等;コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカ ルボン酸;シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカ ルボン酸; ε ーオキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香 酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等のオキシジカルボン 酸を用い、グリコール成分として、エチレングリコー ル、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコ ール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリ コール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメ タノール、キシリレングリコール、ジエチレングリコー ル、ポリオキシアルキレングリコール、ハイドロキノン などを一部用いて共重合することができる。

【0008】共重合する場合の共重合の量は、本発明の目的を損なわない範囲であれば特に制限はないが、通常酸成分の20モル%以下、あるいはグリコール成分の20モル%以下であることが好ましい。また、上述のボリエステル成分に分岐成分、例えばトリカルバリル酸、トリメシン酸、トリメリット酸等の、三官能または四官能のエステル形成能を持つ酸またはグリセリン、トリメチロールプロバン、ペンタエリトリットなどの三官能または四官能のエステル形成能を持つアルコールを共重合してもよく、その場合にそれらは全ジカルボン酸成分の1.0モル%以下、好ましくは、0.5モル%以下、さらに好ましくは、0.3モル%以下である。更に、PTではこれら共重合成分を2種類以上組み合わせて使用しても構わない。

【0009】本発明に用いられるPTTの製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、特開昭51-140992号公報、特開平5-262862号公報、特開平8-311177号公報等に記載されている方法によって、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体(例えばジメチルエステル、モノメチルエステル等の低級アルキルエステル)とトリメチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とを、触媒の存在下、好適な温度・時間で加熱反応させ、更に得られるテレフタル酸のグリコールエステルを触媒の存在下、好適な温度・時間で所望の重合度まで重縮合反応させる方法が挙げられる。本発明のPTTは、その数平均分子量が5,000~100,000であることが好ましく、分子量分布

を示す $Mw/Mnが1.2\sim4.5$ であることが好ましい。さらには、分子量100.00以上の分子が、 $1\sim20$ %含有されることが好ましい。

【0010】数平均分子量、および分子量分布の測定方法については、例えば分子量測定の方法は、浸透圧法や末端定量法或いはGPC法(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定することができる。例えば、東ソー(株)製HLC-8120及びカラムとして昭和電工(株)HFIP804-803(30cmカラム2本)、キャリアとしてヘキサフルオロイソプロパノール(以後HFIPと呼ぶ)を用い、標準試料としてポリマーラボラトリー社製PMMAを用いて、温度40℃、流量0.6m1/分で実施することができる。

【0011】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、組成物中の(A)ポリトリメチレンテレフタレートの極限粘度 [n]が0.60以上であることが機械特性、特に朝性 面から好ましく、「n]が0.68以上であることがより好ましく、さらに成形性、特にバリ特性から [n]が0.75以上であることが最も好ましい。 [n]が0.60未満の場合は要求される機械特性および朝性が十分に発現されない場合がある。極限粘度 [n]については、オストワルド粘度計を用い、35℃、0-クロロフェノール中に該組成物を溶質(PTT樹脂成分)/溶液 =1.00g/d1になるように溶解させ、不溶分除去 後の溶液を用いて比粘度nspを測定し、下記式により求めることができる。

 $[\eta] = 0.713 \times \eta \text{ sp/C} + 0.1086$ C=1.00g/d1

【0012】また、本発明のポリトリメチレンテレフタレートには必要に応じて、各種の添加剤、例えば、熱安定剤、消泡剤、整色剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、結晶核剤、蛍光増白剤、艶消し剤などを共重合、または混合してもよい。

【0013】本発明の(B)ポリカーボネート樹脂は、下記式(1)で表される繰り返し単位からなる主鎖を有するものである。

$$-(O-Ar-O-CO)-$$
 (1)

(式中、Arは、二価の芳香族残基であり、例えば、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ピリジレンや、下記式 (2) で表される基が挙げられる。)

$$-Ar^{1}-Y-Ar^{2}-$$
 (2)

(式中、Ar¹ 及びAr² はそれぞれアリーレン基であり、例えば、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、 ピリジレン等の基を表す。Yはアルキレン基または置換 アルキレン基である。)

また、下記式(3)で示される二価の芳香族残基を共重 合体成分として含有していても良い。

$$-Ar^{1}-Z-Ar^{2}-$$
 (3)

(式中Ar¹、Ar²は式(2)と同じ。Zは単なる結

もの等が挙げられる。

[0014]

合または-O-、-CO-、-S-、 $-SO_2-$ 、-CONR1 -等の二価の基である。) これら二価の芳香族残基の例としては下記式で表される

【0015】(式中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数 $1\sim10$ のアルキル基、炭素数 $1\sim10$ のアルコキシ基、炭素数 $5\sim10$ のシクロアルキル基または炭素数 $6\sim30$ のアリール基である。m及び1は $1\sim4$ の整数で、1が $2\sim4$ の場合には各10を取るものであってもよいし、1が $1\sim4$ 0の場合は各10を取るものであっても良い。)

なかでも、下記式(4)で表される基が好ましい一例である。

【0016】 【化2】

【0017】特に、上記の式(4)で表される基をArとする繰り返し単位を85モル%以上(ポリカーボネー

ト中の全モノマー単位を基準として)含むポリカーボネートが特に好ましい。また、本発明に用いることができるポリカーボネートは、三価以上の芳香族残基を共重合成分として含有していても良い。

【0018】ポリマー末端の分子構造は特に限定されないが、フェノール性水酸基、アリールカーボネート基、アルキルカーボネート基から選ばれた1種以上の末端基を結合することができる。これらの中で、フェノール性水酸基、フェニルカーボネート基、pーセーブチルフェニルカーボネート基、pークミルフェニルカーボネート等が末端構造として好ましい。本願において、フェノール性水酸基末端と他の末端との比率は、特に限定されないが、よりすぐれた色調や機械的物性を得る観点からは、フェノール性水酸基末端の比率が全末端基数の20%以上であることが好ましく、20~80%の範囲にあることが更に好ましい。フェノール性末端基の比率が全末端基数の80%を超えると、溶融時の熱安定性が若干低下する傾向にある。フェノール性水酸基末端量の測定方法は、一般にNMRを用いて測定する方法(NMR

法)や、チタンを用いて測定する方法(チタン法)や、 UVもしくはIRを用いて測定する方法(UV法もしく はIR法)で求めることができる。

【0019】本発明に使用される芳香族ポリカーボネート樹脂の重量平均分子量(Mw)は、一般に5000~2000の範囲にあることが好ましく、より好ましくは1000~6000であり、さらに好ましくは1500~4000であり、特に好ましくは1800~3000である。5,000未満では得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が不十分になる傾向があり、また200000を越えると、熱可塑性樹脂組成物の溶融流動性が不十分になる傾向がある。

【0020】重量平均分子量 (Mw) の測定は、ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) を用いて行い、測定条件は以下の通りである。すなわち、テトラヒドロフランを溶媒とし、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの構成曲線から下式による換算分子量較正曲線を用いて求められる。

M_{PC} = 0.3591 M_{PS} 1.0388(式中、M_{PC} はポリカーボネートの重量平均分子量、M_{PS} はポリスチレンの重量平均分子量)

【0021】本発明で用いられる芳香族ポリカーボネー ト樹脂は、公知の方法で製造したものを使用することが できる。具体的には、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合 物とカーボネート前駆体と反応せしめる公知の方法、例 えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体 (例えばホスゲン)を水酸化ナトリウム水溶液及び塩化 メチレン溶媒の存在下に反応させる界面重合法(例えば ホスゲン法)、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエス テル (例えばジフェニルカーボネート) などを反応させ るエステル交換法(溶融法)、ホスゲン法または溶融法 で得られた結晶化カーボネートプレポリマーを固相重合 √ する方法 [特開平1-158033号公報 (米国特許第 4,948,871号明細書に対応)、特開平1-27 1426号公報、特開平3-68627号公報(米国特 許第5,204,377号明細書に対応)〕等の方法に より製造されたものが用いられる。

【0022】好ましいポリカーボネート樹脂としては、2価フェノール(芳香族ジヒドロキシ化合物)と炭酸ジエステルとからエステル交換法にて製造された実質的に塩素原子を含まないポリカーボネート樹脂があげられる。本発明では異なる構造や分子量の2種以上の異なるポリカーボネートを組み合わせて使用することも可能である。本発明における(A)ポリトリメチレンテレフタレートと(B)ポリカーボネートの配合量は、(A)99~1重量部に対して(B)1~99重量部であり、さらに好ましくは(A)80~20重量部であり、さらに好ましくは(A)80~20重量部に対して(B)20~80重量部である。(A)ポリトリメチレンテレフタレートは、外観及び耐薬品性

の観点から1重量%以上であり、また耐衝撃性の観点から99重量%以下である。

【0023】さらに、(B) ポリカーボネートと(A) ポリトリメチレンテレフタレートは、両者の混練温度における溶融粘度が近いことが望ましく、剪断速度100 sec^{-1} におけるそれぞれの溶融粘度を μ (A) 及び μ (B) で表した場合、次の条件を満たすことが望ましい。

| μ (A) -μ (B) | ≤18,000poise (A) ポリトリメチレンテレフタレート樹脂と (B) ポリカーボネートとの相溶化の観点から、溶融粘度差が18,000poise以下である。

【0024】本発明に好ましく使用される(C)エステル交換触媒は、通常、ヒ素、アルミニウム、ニッケル、バリウム、ベリリウム、ストロンチウム、ランタン、セリウム、ビスマス、タリウム、コバルト、スズ、チタン、ガリウム、ゲルマニウム、ナトリウム、リチウム、亜鉛、鉛、銀、銅、カルシウム、マグネシウム、マンガン及びアンチモンなどの金属酸化物、アルコキシド、カルボン酸金属塩、塩化物、金属錯体などが挙げられる。なかでも、カルボン酸金属塩及びチタンテトラブトキシドの触媒効果が大きくことから好ましく用いられる。これらエステル交換触媒は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもなんら問題ない。該エステル交換触媒は原料樹脂間に生ずるエステル交換反応を促進し、両樹脂の共重合体を一部生成させて相溶性を向上させ透明性及び物性のばらつきを改良する。

【0025】また、エステル交換触媒の使用量は、

(A)+(B)100重量部に対して、エステル交換反 応が十分に進め、かつ本発明の目的とする適度な透明度 の熱可塑性樹脂組成物を製造するために0.001重量 部以上であり、該熱可塑性樹脂組成物の発泡、分解、着 色、さらには耐薬品性の点から2重量部以下であり、好 ましくは0.0015~0.5重量部、より好ましくは 0.002~0.10重量部の範囲である。エステル交 換触媒は、押出機前段においてポリカーボネート樹脂お よびポリトリメチレンテレフタレート樹脂の反応時に存 在していればよい。従って、エステル交換触媒の添加方 法は、特に制限されず、例えば、上記の原料樹脂を供給 口から供給する際に何れかの原料樹脂にエステル交換触 媒を混合して添加する方法、あるいは 両原料樹脂を混 合した後にエステル交換触媒を混合する方法を採用する ことができる。また、(A) ポリトリメチレンテレフタ レート樹脂の重合反応に使用されたエステル交換触媒の 一部または全部を利用することもできる。

【0026】本発明で用いられる無機充填剤(D)は目的に応じて繊維状、粉粒状、板状の無機充填剤が用いられる。繊維状無機充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊

維、硼素繊維、チタン酸カリウムウィスカー、ウォラストナイト、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、 銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質が あげられる。特に代表的な繊維状無機充填剤はガラス繊 維およびカーボン繊維である。なおボリアミド、フッ素 樹脂、アクリル樹脂などの高融点有機質繊維状物質も使 用することができる。

【0027】一方、粉粒状無機充填剤としてはカーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオリン、クレー、硅藻土、のごとき硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナのごとき金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムのごとき金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムのごとき金属の硫酸塩、その他、炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末が挙げられる。

【0028】又、板状無機充填剤としてはタルク、マイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等が挙げられる。本発明の無機充填剤はなかんずく、ガラス繊維、ウォラストナイト、タルク、マイカ、カオリン、炭酸カルシウム、炭素繊維(CF)、及びチタン酸カリウムウィスカーの群から選ばれた少なくとも一つの無機充填剤が好ましい。中でも、機械的特性の補強効果という観点から、ガラス繊維が最も好ましく用いられる。

【0029】これらの無機充填剤は一種又は二種以上併 用することができる。繊維状無機充填剤、特にガラス繊 維と粒状及び/又は板状無機充填剤の併用は特に機械的 強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上で好ましい 組み合わせである。また、本発明に用いられる繊維状無 機充填剤の平均繊維長(以下、Lともいう)、平均繊維 径(以下、dともいう)、アスペクト比(以下、L/d ともいう)については特に限定されないが、ガラス繊維 の場合、平均繊維長(L)が50μm以上、平均繊維径 (d) が5µm以上、アスペクト比(L/d) が10以 上であることが高い特性を発現するという観点から最も 好ましい。また炭素繊維は、平均繊維長(L)が100 ~750µm、平均繊維径(d)が、3~30µm、ア スペクト比(L/d)が10~100であるものが好ま しく用いられる。さらに、ウォラストナイトは、平均繊 維径は、3~30µm、平均繊維長が10~500µ m、前記アスペクト比(L/d)が3~100のものが 好ましく用いられる。その他のタルク、マイカ、カオリ ン、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウィスカーは平 均粒径が $0.1\sim100\mu$ mのものが最も好ましく用い られる。

【0030】添加量としては、(A)+(B)100重量部に対して、成形体表面の光沢の観点から0~300重量部が必要であり、0~200重量部が好ましく、0~100重量部がより好ましい。これらの無機充填剤は、特に表面処理を施したものが好ましく用いられる。

表面処理としては公知のカップリング剤やフィルム形成剤を用いて行う。好ましく用いられるカップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤があげられる。これ等の化合物はあらかじめ表面処理又は収束処理を施して用いるか、又は材料調製の際同時に添加してもよい。

【0031】シラン系カップリング剤としては、トリエ トキシシラン、ピニルトリス (β-メトキシ-エトキシ) シラン、ア-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラ ン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(1,1-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキ シシラン、N-α-(アミノエチル)-α-アミノプロピル メチルジメトキシシラン、ァ-アミノプロピルトリエト キシシラン、N-フェニル-α-アミノプロピルトリメト キシシラン、アーメルカプトプロピルトリメトキシシラ ン、ケークロロプロピルトリメトキシシラン、ケーアミノ プロピルトリメトキシシラン、ケーアミノプロピルートリ ス(2-メトキシ-エトキシ)シラン、N-メチル-α-ア ミノプロピルトリメトキシシラン、N-ピニルベンジルα-アミノプロピルトリエトキシシラン、トリアミノプ ロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリ メトキシシラン、3-4,5ジヒドロイミダゾールプロ ピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、 N, O-(ビストリメチルシリル)アミド、N, N-ビス (トリメチルシリル) ウレア等が挙げられる。

【0032】この中でも、r-アミノプロピルトリメトキシシラン、N- α -(アミノエチル)- α -アミノプロピルトリメトキシシラン、r-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(1,1-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のアミノシランおよびエポキシシランが好ましく用いられる。

【0033】チタン系カップリング剤は、イソプロピル トリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリド デシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルト リス (ジオクチルパイロホスフェート) チタネート、テ トライソプロピルビス (ジオクチルホスフェイト) チタ ネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイ ト) チタネート、テトラ(1, 1-ジアリルオキシメチ ルー1-ブチル) ビス (ジトリデシル) ホスファイトチタ ネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) オキシ アセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフ ェート) エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタ ノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステ アロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジ アクリルチタネート、イソプロピルトリ (ジオクチルホ スフェート) チタネート、イソプロピルトリクミルフェ ニルチタネート、イソプロピルトリ (N-アミドエチ ル、アミノエチル) チタネート、ジクミルフェニルオキ シアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレン チタネート等が挙げられる。

【0034】フィルム形成剤としては、ウレタン系ポリマー、アクリル酸系ポリマー、無水マレイン酸とエチレン、スチレン、α-メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、2,3-ジクロロブタジエン、1,3-ペンタジエン、シクロオクタジエンなどの不飽和単量体とのコポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリエーテル系ポリマーなどの重合体を挙げることが出来る。これらの中でも、エポキシ系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アクリル酸系ポリマー、ブタジエン無水マレイン酸コポリマー、エチレン無水マレイン酸コポリマー、スチレン無水マレイン酸コポリマー、及び、これらの混合物が好ましく用いられる。

【0035】また、本発明組成物に結晶核剤をさらに配 合すると、より本発明の目的により合致した組成物が得 られる。結晶核剤としては、有機物、無機物いずれも使 用することができる。無機物としては、Zn粉末、Al 粉末、グラファイト、カーボンブラックなどの単体や、 ZnO, MgO, Al_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , Si O₂、Fe₃ O₄ などの金属酸化物、窒化アルミ、窒 化硅素、窒化チタン、窒化硼素などの窒化物、NaoC O_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$, CaSO4, CaSiO₃、BaSO₃、Ca₃ (PO₄)₂などの無機塩、 タルク、カオリン、クレー、白土などの粘土類を単独又 は2種以上混合して使用することができる。 又、有機物 としては、シュウ酸カルシウム、シュウ酸ナトリウム、 安息香酸カルシウム、フタル酸カルシウム、酒石酸カル シウム、ステアリン酸マグネシウム、ポリアクリル酸塩 などの有機塩類、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプ ロピレン等の高分子、高分子の架橋物などを単独又は2 種以上混合して使用することができる。特に好ましいも のは窒化硼素、或いはタルク、カオリン、クレー、白土 等の粘土類及び有機塩類である。これら結晶核剤の添加 量については、PTT100重量部に対し、0.001-~5重量部であるが、0.01~3重量部の添加量が機 械的特性面において特に好ましい。

【0036】本発明の組成物に、さらに成形性改良剤を添加するとより本発明の目的に合致した樹脂組成物が得られる。成形性改良剤としては、リン酸エステル類、亜リン酸エステル類、高級脂肪酸類、高級脂肪酸金属塩類、高級脂肪酸エステル類、高級脂肪酸アミド化合物類、ポリアルキレングリコールあるいはその末端変性物類、低分子量ポリエチレンあるいは酸化低分子量ポリエチレン類、置換ベンジリデンソルビトール類、ポリシロキサン類、カプロラクトン類が挙げられるが、特に好ましいのは、(x)高級脂肪酸類、(y)高級脂肪酸金属塩類、(z)高級脂肪酸エステル類である。

【0037】以下これら成形性改良剤について詳細に説明する。

(x)高級脂肪酸類

高級脂肪酸類としては、高級飽和脂肪酸類、高級不飽和脂肪酸類あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。

(x-1)高級飽和脂肪酸類

高級脂飽和肪酸類は、例えばカプリン酸、ウラデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

(x-2)高級不飽和脂肪酸類

高級不飽和脂肪酸類としては、炭素数が6~22の不飽和脂肪酸が好ましく用いられ、中でも、より好ましいものとしては、例えばウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビル酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ステアロール酸、2~ヘキサデセン酸、7~ヘキサデセン酸、9~ヘキサデセン酸、ガドレイン酸、ガドエライジン酸、11~エイコセン酸など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

【 0 0 3 8 】 (y) 高級脂肪酸金属塩類 高級脂肪酸金属塩類としては、高級飽和脂肪酸金属塩

同級相別設立属温規としては、高級配利脂別設立属温 類、高級不飽和脂肪酸金属塩類あるいはこれらの混合物 が好ましく用いられる。

(y-1)高級飽和脂肪酸金属塩類

高級脂飽和肪酸類は、下記一般式で示される。 $CH_3(CH_2)_nCOO(M)$

ここで、n=8~30であり、金属元素(M)が、元素周期律表の1A、2A、3A族元素、亜鉛、アルミニウムなどが好ましく用いられる。中でも、より好ましいものとしては、例えばカプリン酸、ウラデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、ナナアン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸のリチウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩、アルミニウム塩など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

【0039】(y-2)高級不飽和脂肪酸金属塩類高級不飽和脂肪酸金属塩類としては、炭素数が6~22の不飽和脂肪酸と、元素周期律表の1A、2A、3A族元素、亜鉛、アルミニウムなどとの金属塩が好ましく用いられ、中でも、より好ましいものとしては、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビル酸、リノール酸、リノール酸、ブラシジン酸、ステアロール酸、2-ヘキサデセン酸、アラキドン酸、ステアロール酸、2-ヘキサデセン酸、7-ヘキサデセン酸、9-ヘキサデセン酸、ガドレイン酸、ガドエライジン酸、11-エイコセン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カルシウ

ム塩、亜鉛塩、アルミニウム塩など、あるいはこれらの 混合物を挙げることができる。

【0040】(z)高級脂肪酸エステル類

本発明における高級脂肪酸エステル類は、高級アルコールと高級脂肪酸とのエステル、あるいは多価アルコールと高級脂肪酸とのエステル、あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。

(z-1)高級アルコールと高級脂肪酸とのエステル類 高級アルコールと高級脂肪酸とのエステル類として、好 ましいのは、炭素数8以上の脂肪族アルコールと炭素数 8以上の高級脂肪酸とのエステル類である。 好ましい高 級脂肪酸エステル類としては、例えばラウリルラウレー ト、ラウリルミリステート、ラウリルパルミテート、ラ ウリルステアレート、ラウリルベヘネート、ラウリルリ グノセレート、ラウリルメリセート、ミリスチルラウレ ート、ミリスチルミリステート、ミリスチルステアレー ト、ミリスチルベヘネート、ミリスチルリグノセレー ト、ミリスチルメリセート、パルミチルラウレート、パ ルミチルミリステート、パルミチルステアレート、パル ミチルベヘネート、パルミチルリグノセレート、パルミ チルメリセート、ステアリルラウレート、ステアリルミ リステート、ステアリルパルミテート、ステアリルステ アレート、ステアリルベヘネート、ステアリルアラキネ ート、ステアリルリグノセレート、ステアリルメリセー ト、アイコシルラウレート、アイコシルパルミテート、 アイコシルステアレート、アイコシルベヘネート、アイ コシルリグノセレート、アイコシルメリセート、ベヘニ ルラウレートである。

【0041】また、ベヘニルミリステート、ベヘニルパルミテート、ベヘニルステアレート、ベヘニルベヘネート、ベヘニルアラキネート、ベヘニルメリセート、テトラコサニルラウレート、テトラコサニルベヘネート、テトラコサニルリグノセレート、テトラコサニルセロテート、セロチニルステアレート、セロチニルベヘネート、セロチニルセロチネート、メリシルステアレート、メリシルベヘネート、メリシルステアレート、メリシルベヘネート、メリシルステアレート、メリシルベヘネート、メリシルメリセートなど、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

【0042】(z-2)多価アルコールと高級脂肪酸とのエステル類

多価アルコールと高級脂肪酸の部分エステル類は、多価アルコールとして、例えばグリセリン、1,2,3-ブタントリオール、1,2,3-ペンタントリオール、エリスリット、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、マニトール、ソルビトールなどが好ましく用いられ、また高級脂肪酸としては、例えばカプリン酸、ウラデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグ

ノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などが好ましく用いられる。

【0043】これら多価アルコールと高級脂肪酸とのエ ステル類は、モノエステル類、ジエステル類またはトリ エステルのいずれであってもかまわない。より好ましい ものとしては、例えばグリセリンモノラウレート、グリ セリンモノミリステート、グリセリンモノステアレー ト、グリセリンモノベヘネート、グリセリンモノリグノ セレート、グリセリンモノメリセートなどの高級脂肪酸 モノグリセリド、ペンタエリスリトールーモノまたはジ ーラウレート、ペンタエリスリトールーモノまたはジー ラウレート、ペンタエリスリトールーモノまたはジーミ リステート、ペンタエリスリトールーモノまたはジーパ ルミテート、ペンタエリスリトールーモノまたはジース テアレート、ペンタエリスリトールーモノまたはジーベ ヘネート、ペンタエリスリトールーモノまたはジーリグ ノセレート、ペンタエリスリトールーモノまたはジーメ リセートなどのペンタエリスリトールのモノまたはジ高 級脂肪酸エステル、トリメチロールプロパンーモノーま たはジーラウレート、トリメチロールプロパンーモノー またはジーミリステート、トリメチロールプロパンーモ ノーまたはジーパルミテートである。

【0044】また、トリメチロールプロパンーモノーま たはジーステアレート、トリメチロールプロパンーモノ ーまたはジーベヘネート、トリメチロールプロパンーモ ノーまたはジーリグノセレート、 トリメチロールプロ パンーモノーまたはジーメリセートなどのトリメチロー ルプロパンのモノーまたはジー高級脂肪酸エステル、ソ ルビタンーモノ、ジまたはトリーラウレート、ソルビタ ンーモノ、ジまたはトリーミリステート、ソルビタンー モノ、ジまたはトリーステアレート、ソルビタンーモ ノ、ジまたはトリーベヘネート、ソルビタンーモノ、ジ またはトリーリグノセレート、ソルビタンーモノ、ジま たはトリーメリセートなどのソルビタンーモノ、ジ、ま たはトリ高級脂肪酸エステル、マンニタンーモノ、ジま たはトリーラウレート、マンニタンーモノ、ジまたはト リーミリステート、マンニタンーモノ、ジまたはトリー パルミテート、マンニタンーモノ、ジまたはトリーステ アレート、マンニタンーモノ、ジまたはトリーベヘネー ト、マンニタンーモノ、ジまたはトリーリグノセレー ト、マンニタンーモノ、ジまたはトリーメリセレートな どのマンニタンーモノ、ジまたはトリー高級脂肪酸エス テルなど、あるいはこれらの混合物を挙げることができ

【0045】これら(x)高級脂肪酸類、(y)高級脂肪酸金属塩類、(z)高級脂肪酸エステル類の配合量は、本発明のPTT樹脂組成物中のPTT100重量部に対して、成形加工性の点から0.001以上であり、成形品表面の銀状発生、あるいは成形品の機械的物性の

点から5重量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.01~3重量部である。本発明では、本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて他の樹脂または添加剤、例えば、酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、難燃助剤、耐候(光)性改良剤、耐衝撃性改良剤、充填材、スリップ剤、各種着色剤等を添加してもかまわない。

【0046】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、各種成形 加工性に優れるため、公知の成形方法、例えばプレス成 形、射出成形、ガスアシスト射出成形、溶着成形、押出 成形、吹込成形、フィルム成形、中空成形、多層成形、 発泡成形などを用いて良好に成形加工ができる。特に中 空射出成形は、成形体のひけ、そり、外観を改善する目 的で好ましく用いられる。中空射出成形法とは、溶融樹 脂の射出途中、又は、射出完了後に金型内に加圧ガスを 圧入して、金型キャビティ内の溶融樹脂中に加圧ガスに よって中空部を形成し、この中空部内の加圧ガスの圧力 を適宜に保ちながら成形体の冷却を進める成形法をい う。さらに中空射出成形法について説明すると、中空射 出成形における溶融樹脂の射出量は、金型キャビティ内 を満たすに十分な量を射出するフルショットでも、又、 金型キャビティ内を満たすに足りない量を射出するショ ートショットのいずれでもよい。

【0047】加圧ガスとしては、ポリトリメチレンテレフタレート系樹脂と不活性であればどのようなものでもよく、例えば、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン等の不活性ガスを挙げることが出来る。また、成形時のポリトリメチレンテレフタレート系樹脂の分解やヤケを防止するために、不純成分の少ないガスを用いることが好ましい。加圧ガスの圧入は、アキュウムレーターに蓄えた加圧ガスを金型に導くことも可能であるし、又、ボンプで連続的に金型へ供給することも可能である。

【0048】通常、成形体は、必要な冷却完了後、中空部内の加圧ガスを排出すると共に、中空部内を大気圧開放してから金型から取り出される。従って、本発明に係る成形体の中空部は、通常、大気圧となっている。しかし、中空部内に加圧ガスを密封した成形体であってもよい。本発明に係る成形体は、上述のような中空射出成形法で成形されたものであるため、中空部を有する。中空率は、3~50%であることが好ましく、更に好ましくは、5~40%である。

【0049】本発明における上記中空部は、中空射出成形の加圧ガスの圧入によって形成された中空部をいい、ボイドや発泡による中空部とは本質的に異なるものである。本発明の熱可塑性樹脂組成物から得られる成形体は、従来の熱可塑性樹脂組成物と比較し、極めて優れた機械物性、成形性、耐熱性、耐久性を有するとともに、外観、耐衝撃性、低吸水性、耐薬品性、耐加水分解性などに優れるため、例えば、自動車部品材料、電気電子材料、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料とし

て好適に使用することができる。

[0050]

【発明の実施の形態】以下実施例により本発明の効果を 更に詳細に説明する。ただし本発明はこれらの例になん ら限定されるものではない。なお、使用した熱可塑性樹 脂およびその配合剤は下記のとおりである。

(1) PTT:ポリトリメチレンテレフタレート樹脂。 極限粘度[n]=0.89×d1/gのポリトリメチレンテレフタレート

なお,極限粘度 [n] は次の定義式に基づいて求められた。

[η] = lim(1/C)×(ηr-1)[C→0] 定義式のηrは、純度98%以上のο-クロロフェノールで溶解したポリトリメチレンテレフタレートの希釈溶液の35℃での粘度を、同一温度で測定した上記溶剤自体の粘度で割った値で相対粘度と定義されているものである。またCは上記溶液100ml中のグラム単位による溶質重量値である。数平均分子量9800、Mw/Mn=2.1、10万以上の分子が占める割合は5.8%であった。

【0051】なお、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂の分子量および分子量分布については、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定した。測定条件は、東ソー (株)製HLC-8120及びカラムとして昭和電工 (株)HFIP804-803 (30cmカラム2本)、キャリアとしてHFIPを用い、温度40℃、流量0.6m1/分で実施した。標準試料としてポリマーラボラトリー社製PMMAを用いて検量線を作成し測定した。標準PMMAの分子量は、620、1680、3805、7611、13934、24280、62591、186000のものを用いた。【0052】・PTT2:ポリトリメチレンテレフタレート樹脂

極限粘度 $[n] = 0.80 \times d1/g$ のポリトリメチレンテレフタレート

数平均分子量8500、Mw/Mn=2.1、10万以上の分子が占める割合は4.7%であった。

・PTT3:ポリトリメチレンテレフタレート樹脂 極限粘度 [n] = 0. $70 \times d1/g$ のポリトリメチレンテレフタレート

数平均分子量7200、Mw/Mn=2.1、10万以上の分子が占める割合は3.5%であった。

PTT4:ポリトリメチレンテレフタレート樹脂 極限粘度[n]=0.60×d1/gのポリトリメチレンテレフタレート

数平均分子量6100、Mw/Mn=2.1、10万以上の分子が占める割合は2.4%であった。

【0053】・PBT:ポリブチレンテレフタレート樹脂

ポリプラスチックス (株) 製 ジュラネックス2002

· PC:ポリカーボネート樹脂

三菱エンジニアリングプラスチック (株) 製 ユーピロンH-3000

- (2) ガラス繊維: 日本電気硝子(株)製 03T-1 87/PL
- (3)無機フィラー

(MF-1) ウォラストナイト: 巴工業 (株) 社製 N YGLOS5

- (4)エステル交換触媒
- ・ステアリン酸カルシウム:和光純薬工業(株)製・・チタンテトラブトキシド:和光純薬工業(株)製【0054】なお、以下の実施例、比較例において記載した物性評価は、以下のように行った。
 - 1. 成形品の作成および物件

成形品は、射出成形機を用いて作成した。装置は日精樹脂(株)製PS40E、金型温度95℃に設定し、射出20秒、冷却15秒の射出成形条件で、成形品を得た。なお、シリンダー温度は260℃に設定した。

(1-1)曲げ弾性率および曲げ強度 (MPa)

23℃と80℃においてそれぞれ試験片を1時間以上放置した後、測定を行った。ASTMD790に準じて行った。

(1-2)曲げ弾性率保持率および曲げ強度保持率 (%)

曲げ弾性率(80℃)/曲げ弾性率(23℃)×100 =曲げ弾性率保持率

曲げ強度(80℃)/曲げ強度(23℃)×100=曲 げ強度保持率

(1-3) 引張強度 (Mpa) および引張伸度 (%)ASTMD 638 に準じて行った。

(1-4) ノッチ付き Izod 衝撃強度 (J/m) ASTMD 256 に準じて行った。

【0055】(1-5)荷重たわみ温度(℃)

ASTMD648に準じて行った。荷重は1.82Mp・aで行った。

(1-6) そり量 (mm)

厚み3mm、一辺130mmの平板を射出成形し、該平板の3角を水平面につけ、残りの1角と水平面との最大隙間間隔(mm)を測定した。

(1-7) 成形体外観(1)

厚み3mm、一辺130mmの平板を射出成形し、堀場製ハンディー光沢計IG320を用いて、JIS-K7150に準じてGs60℃を測定した。数値が80以上の場合には◎、70以上の場合には○、70未満の場合には×とした。

【0056】(1-8)中空率

後述するように、キャビティ内寸法、縦10mm、横10mm、長さ150mmの角柱状に加工された金型により中空射出成形された成形体の見かけ上の体積(V)と、使用した樹脂材料の密度(ρ)および得られた成形

体の質量 (M) とから、次式によって算出した。 中空率 (%) = { ($V \times \rho$ -M) / ($V \times \rho$) } × 1 0

又、評価は100ショットの算術平均値で実施した。 (1-9)金型寸法と成形体寸法の差

上述にように得られた成形体の中心軸長さ(L1; m m)を測定し、金型の寸法である150mmから、L1を差し引いて求めた。又、評価は100ショットの算術平均値で実施した。

【0057】(1-10)成形体外観(2)

試料面として、後述する成形体の4つの周面の中、ゲートの対面の外側部(10mm×150mm)に設けた梨地のシボの発現性を目視で判定した。

○:シボ発現性が良好、GF浮きが若干あり×:シボ発現性が不良、GF浮きが目立つ【0058】

【実施例1~6、および比較例1~4】 (PTT1~P TT4)、PBT、PC、ステアリン酸カルシウム、チ タンテトラブトキシドを表1に示した配合比でドライブ レンドし、2軸押出機 (東芝機械 (株) 製: TEM5 8)を用いて溶融混練し、サイドフィーダーからガラス 繊維(平均繊維径13μm×平均繊維長3mm)および 無機フィラー (MF-1)を表1に示した配合比で添加 した。スクリュー回転数300rpm、シリンダー温度 250℃ (先端ノズル付近のポリマー温度は、280℃ であった)、押出速度150Kg/hr(滞留時間1 分)、減圧度は0.04MPaで押出を行った。 先端ノ ズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッ ティングを行いペレットとした。該ペレットを120℃ で5時間、除湿型乾燥機で乾燥した後、上記に示す射出 成形方法で試験片を作成し、この試験片を上記測定方法 に従って、解析および諸特性の測定した。

[0059]

【実施例7】PTT1、PC、ガラス繊維、ステアリン 酸カルシウムを表2に示した配合比で溶融混練した樹脂 ペレットを用い、キャビティ内寸法縦10mm、横10 mm、長さ150mmの角柱状に加工された金型にて中 空射出成形を行った。ゲートは1点とし、成形体の4つ の周面の1つの面の重心位置に設けた。また、ゲートの 対面の外側部(10mm×150mm)に梨地のシボを 設けた。金型温度は95℃、シリンダー設定温度は24 ○℃とした。加圧ガスとしては窒素ガスを用い、射出シ リンダーへのガスの逆流を防止するためのシャットオフ 弁を設け、射出ノズルに内蔵させたガスノズルから圧入 を行った。加圧ガスの圧入は、窒素ガスを150kg/ c m²に昇圧してアキュームレーターに蓄え、溶融樹脂 の射出後、配管を通して上記ガスノズルから金型内へ送 り込むことにより行った。加圧ガスの圧入条件は、ガス 圧入遅延時間(溶融樹脂の射出完了後、加圧ガスの圧入 開始までの時間)を0.5秒、ガス圧入時間(加圧ガス

(11)03-119365 (P2003-65

の圧入を行う時間)を5秒、圧力保持時間(加圧ガスの 圧入を止め、ガスを閉じた状態に保持する時間にガス圧 入時間を加えた時間)を60秒とした。型開きは、中空 部内の加圧ガスを排出した後で、圧力保持時間終了から 5秒後に行った。この成形体の測定結果を表2に示す。 【0060】

【比較例4】PBT、PC、ガラス繊維、ステアリン酸カルシウムを表1に示した配合比で溶融混練した樹脂ペレットを用い、実施例7と同様の操作にて中空射出成形を実施した。この成形体の測定結果を表2に示す。 【0061】

【表1】

		単位	実施例1	実施例2	突施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比较例1	比较例2	比較例3
PTT1		重量%	40	40	40				40	40	
PTT2		武量%				40					
PTT3		重量%					40				
PTT4		重量%						40			
PBT		重量%						- 10			40
PC		重量%	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ガラス繊維		重量%	40	40	35	40	40	40	40	· 40	40
ウォラストナイト		重量%			5			- 70		40	40
ステアリン酸 Ca		重量%	0.05	-	0.05	0.05	0.05	0.05		3	0.05
チタンテトラブトキシド		重量%		0.05		0.00	0.00	0.00		3	0.05
引張強	度	MPa	155	157	145	153	150	133	1.55	151	146
引張伸	度	%	4.1	4.1	3.8	4.1	4.0	3.4	4.0	3.8	4.1
23°C	曲げ強度	MPa	222	225	204	219	217	201	223	215	217
	曲げ弾性率	GPa	10.8	10.9	10.6	10.8	10.8	9.9	10.7	10.5	10.5
30°C	曲げ強度	MPa	112	116	102	109	103	88	112	99	
	曲げ弾性率	GPa	6.2	6.3	5.9	6.2	6.1	4.8	6.2	4.6	95
曲げ強	度保持率	%	50	52	50	50	47	44	50		4.1
曲げ弾	性率保持率	96	57	58	56	57	56	48	58	46	44
Izod衝擊強度		J/m	133	135	119	130	124	109		44	39
そり量		mm	4	4	2	4			132	127	120
荷重たわみ温度(1.82MPa)		£.	201	200	195	200	4	4	5	4	18
成形体外観1			0	0.	0	0	198	189 O	202 O	199 ×	198 ×

【0062】 【表2】

重量%	63			
建量%	_	63		
重量%	7	7.		
重量%	30	30		
重量%	0.05	0.05		
	中空成形	中空成形		
%	15	13		
.J/m	0.11	0.18		
°C	0	0		
	0	×		
	里量% 重量% 重量% 重量%	 建量% 7 重量% 7 重量% 30 重量% 0.05 中空成形 % 15 J/m 0.11 ℃ ○ 		

※1: 金型寸法と成形体寸法の差

※2: ヒケの状況 ※3: シボの状況

[0063]

【発明の効果】本発明は、極めて優れた機械物性、成形性、耐熱性、耐久性を有するとともに、外観、耐衝撃性、熱時剛性、低吸水性、耐薬品性、耐加水分解性などに優れる熱可塑性樹脂組成物である。したがって自動車外装・外板部品、自動車内装部品、自動車アンダーフード部品、二輪車用部品、家具用部品、〇A機器分野用品、電子電器用部品、工業用部品など、各種用途に求められている高性能化・高機能化という要求の解決にも大きく貢献できることが期待される。

(12)103-119365 (P2003-0) (200

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA26 AA33 AA45 AA50 AA54

AA81 AA88 AB03 AB06 AB07

ABO9 AB12 AB18 AB20 AB21

AB24 AB26 AB27 AB28 AB30

ACO5 ACO9 ADO1 ADO2 AE22

AHO7 AH12 BB05 BC04

4J002 BD123 BG003 CF05W CG00X

CL003 DA017 DA037 DA077

DA097 DA117 DC007 DD026

DE046 DE076 DE086 DE096

DE097 DE106 DE107 DE117

DE126 DE136 DE137 DE146

DE147 DE156 DE187 DE237

DG047 DG057 DJ007 DJ017

DJ027 DJ037 DJ047 DJ057

DK007 DL007 EC076 FA017

FA047 FD013 FD017 FD206

GCOO GNOO GQOO